

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 000 804

D 16439 IVb/12o

ANMELDETAG: 25. NOVEMBER 1953

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 17. JANUAR 1957

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufarbeiten von aus Monovinyläthern mehrwertiger Alkohole und den mehrwertigen Alkoholen selbst bestehenden Gemischen, die bekanntlich beim Behandeln mehrwertiger Alkohole mit Acetylen in Gegenwart alkalischer Katalysatoren anfallen. Diese Gemische lassen sich nicht durch Fraktionieren in ihre Bestandteile zerlegen, da die Monovinyläther und die mehrwertigen Alkohole, aus denen sie gebildet wurden, azeotrope Gemische bilden.

Es ist bekannt, Vinyläther und Alkohole in der Weise voneinander zu trennen, daß man die Alkohole als Alkoholate abscheidet und den Vinyläther abdestilliert. Diese Arbeitsweise läßt sich jedoch zum Zerlegen von aus Monovinyläthern mehrwertiger Alkohole und den mehrwertigen Alkoholen selbst bestehenden Gemischen nicht anwenden, da nicht nur die Alkohole, sondern auch Monovinyläther selbst Alkoholate bilden.

Es wurde gefunden, daß Monovinyläther mehrwertiger Alkohole, deren Hydroxylgruppen sich vorzugsweise in 1, 2- oder 1, 3-Stellung befinden oder noch weiter voneinander liegen, azeotrope Mischungen mit Wasser bilden, aber nicht die mehrwertigen Alkohole und Wasser. Auf Grund dieser Feststellung lassen sich Gemische aus Monovinyläthern mehrwertiger Alkohole und den mehrwertigen Alkoholen dadurch auf einfache Weise in ihre Bestandteile zerlegen, daß man die Gemische im alkalischen Medium zusammen mit Wasser destilliert oder einer Wasserdampfdestillation unterwirft, wobei die Monovinyläther als azeotrope Mischungen mit Wasser überdestillieren und die mehrwertigen Alkohole quantitativ zurückbleiben.

Um Zersetzungen, insbesondere aber Umlagerungen zu vermeiden, die eintreten können, da Monovinyläther mit Hydroxylgruppen in 1, 2- oder 1, 3-Stellung leicht in cyclische Acetale übergehen, ist der Destillation ein Gemisch zu unterwerfen, das mit geringen Mengen basischer Stoffe, beispielsweise Alkalihydroxyd, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 0,5%, versetzt ist. Um die Monovinyläther der mehrwertigen Alkohole in reiner Form zu gewinnen, wird das bei der Destillation anfallende Gemisch mit einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel extrahiert.

Das Verfahren der Erfindung ist anwendbar auf die Monovinyläther von Äthylen-, Propylen-, Trimethylen-, Tetramethylen-, Diäthylenglykol und auch auf weitere Glykole. Es ist brauchbar sowohl für leicht wasserlösliche als auch für wenig wasserlösliche Monovinyläther von mehrwertigen Alkoholen. Je größer das Molekulargewicht des mehrwertigen Alkohols ist, desto geringer ist die Konzentration des betreffenden Monovinyläthers im wäßrigen Azeotrop. Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Es ist aus den deutschen Patentschriften 841 457 und 863 940 bereits bekannt, die durch Vinylierung von

Verfahren zum Aufarbeiten von aus Monovinyläthern mehrwertiger Alkohole und den mehrwertigen Alkoholen selbst bestehenden Gemischen

Anmelder: Deutsche Solvay-Werke
Gesellschaft mit beschränkter Haftung,
Solingen-Ohligs, Keldersstr. 2

Dr.-Ing. Gerhard Faerber, Moers,
ist als Erfinder genannt worden

2

Alkoholen mit Acetylen erhaltenen Vinyläther-Alkohol-Gemische entweder mit Wasser zu extrahieren und dabei die Alkohole herauszulösen (vgl. deutsche Patentschrift 841 457, S. 1, Zeilen 13 bis 25), was jedoch nur bei wasserlöslichen Alkoholen zum Ziele führt, oder im Falle der Verwendung wasserunlöslicher Alkohole als Ausgangsstoffe die Alkohole aus den Gemischen mit einem Lösungsmittel herauszuwaschen, das nur die Alkohole, nicht aber die Äther aufnimmt, ohne sich jedoch mit Alkohol oder Äther chemisch zu verbinden. Als solche Lösungsmittel werden in der deutschen Patentschrift 841 457, S. 2, Zeilen 5 bis 32, Lösungen von Alkaliphenolaten, und in der deutschen Patentschrift 863 940, S. 2, Zeilen 1 bis 50, carbonsaure Alkali- oder Erdalkalisalze angegeben.

Da Monovinyläther mehrwertiger Alkohole nicht nur Vinyläther, sondern auch Alkohole sind, besteht die vorliegende Erfindung zugrunde liegende Aufgabe, Monovinylglykoläther und mehrwertige Alkohole zu trennen, eigentlich darin, mehrwertige Alkohole von wertigen abzutrennen. Wegen der chemischen Verwandtschaft beider Verbindungen scheiden Extraktionsmethoden praktisch aus. Daher können diese Gemische nach den Verfahren der deutschen Patentschriften 841 457 und 863 940 nicht getrennt werden. Die zu trennenden Komponenten haben, da sie beide alkoholische Hydroxylgruppen enthalten, praktisch die gleiche Löslichkeit. Aber auch die Behandlung mit Lösungen von alkalischen Phenolaten oder carbonsauren Alkali- und Erdalkalisalzen führt nicht zum Ziel, da diese Lösungen nur die Alkohole, aber nicht die Äther aufnehmen. Im vorliegenden Fall sind jedoch die Äther auch Alkohole; es wird also keine Trennung erzielt.

Es ist ferner bekannt, Vinylacetat durch Wasserdampfdestillation zu reinigen (vgl. französische Patentschrift 878 995) bzw. Diallylphthalat-Rohprodukt nach Zusatz von Wasser zu destillieren (vgl. britische Patentschrift 666 499, besonders S. 5, Beispiel I).

Ferner wird nach der französischen Patentschrift 824 777 das aus Vinylacetylen und Wasser in Gegenwart von Katalysatoren erhaltene Rohvinylmethylketon durch Destillation mit Wasserdampf in ein reines Produkt übergeführt.

Vinylacetat, Diallylphthalat, Vinylacetylen und Vinylmethylketon reagieren nicht oder in einigen Fällen nur geringfügig mit Wasser, so daß die Reinigung bzw. Abtrennung durch eine Methode, bei der Wasser oder Wasserdampf benutzt wird, auf der Hand liegt. Vinyläther werden dagegen vom Wasser leicht angegriffen und bei erhöhter Temperatur in Alkohol und Acetaldehyd aufgespalten (vgl. Reppe, »Neue Entwicklung auf dem Gebiet der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds«, Springer-Verlag, 1949, S. 9, 2. Absatz, Zeilen 1 bis 6). Ganz besonders sind Monovinyläther, deren Oxygruppen und Vinyläthergruppen nahe beieinanderliegen, sehr instabile Verbindungen, da sie, besonders bei erhöhten Temperaturen, leicht cyclische Acetale bilden. Es ist deshalb überraschend, daß sich Gemische aus Monovinyläthern und mehrwertigen Alkoholen mittels azeotroper Destillation im alkalischen Medium mit Wasser ohne wesentliche Verluste an Vinyläthern glatt trennen lassen, obwohl der Schutz des alkalischen Mediums nur in der wäßrigen Phase gegeben ist.

Die Erfindung soll an Hand der folgenden Beispiele erläutert werden, in welchen Teile, soweit nichts anderes angegeben ist, Gewichtsteile bedeuten.

Beispiel 1

547 Teile der azeotropen Mischung von Äthylenglykolmonovinyläther und Äthylenglykol (sie enthält 13% Äthylenglykol) werden zusammen mit 1094 Teilen Wasser, in welchen vorher etwa 2 Teile Natriumhydroxyd aufgelöst wurden, aus einer Destillationsapparatur destilliert; in die Vorlage wird 1 Teil Natriumhydroxyd gegeben. Bei 98°/760 mm destilliert eine azeotrope Mischung über, welche 35% Äthylenglykolmonovinyläther und 65% Wasser enthält. Nach Destillation von 1200 Teilen wird unterbrochen. Äthylenglykol bleibt quantitativ zurück. Das Destillat wird dreimal mit insgesamt der gleichen Äthermenge extrahiert. Dem Äther werden vorher etwa 5 Teile Triäthylamin zugesetzt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat oder einem anderen nicht sauer reagierenden Trockenmittel wird der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird mit 0,1 bis 0,5% Natriumhydroxyd versetzt und im Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf geht reiner Äthylenglykolmonovinyläther über, $Kp_{18} : 54^{\circ}$. $Kp_{760} : 143^{\circ}$.

C-, H-Bestimmung

Berechnet C 54,53%, H 9,15%;
gefunden C 54,47%, H 9,18%;

$n_D^{20} : 1,4356$.

Die Ausbeute, auf den Äthylenglykolmonovinyläthergehalt des eingesetzten Azeotrops bezogen, betrug 85%.

Beispiel 2

In eine Destillationsvorrichtung wird ein Gemisch von 100 Teilen Trimethylenglykolmonovinyläther-Trimethylenglykol-Azeotrop (dieses enthält 10 bis 15% Trimethylenglykol) und 250 Teile Wasser, dem vorher 1 Teil Natriumhydroxyd zugesetzt ist, eingefüllt und destilliert.

In die mit wenig Natriumhydroxyd beschickte Vorlage destilliert bei 101° eine azeotrope Mischung, bestehend aus 25% Trimethylenglykolmonovinyläther und 75% Wasser. Trimethylenglykol bleibt quantitativ zurück. Der Trimethylenglykolmonovinyläther wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, vom Wasser getrennt und aufgearbeitet.

Reiner Trimethylenglykolmonovinyläther siedet bei 77,5°/25 mm.

C-, H-Bestimmung

Berechnet C 58,80%, H 9,87%;
gefunden C 58,79%, H 10,16%;

$n_D^{20} : 1,4388$.

Die Ausbeute, auf den Trimethylenglykolmonovinyläthergehalt des eingesetzten Azeotrops bezogen, beträgt über 75%.

Beispiel 3

Eine Lösung von 1000 Teilen Wasser, 3 Teilen Natriumhydroxyd und 678 Teilen der azeotropen Mischung von Tetramethylenglykolmonovinyläther und Tetramethylenglykol wird in eine Destillationsapparatur gefüllt, die mittels einer höhersiedenden Heizflüssigkeit erhitzt wird. Die Vorlage wird mit 2 Teilen Natriumhydroxyd beschickt. Während der Destillation läßt man weitere 1556 Teile Wasser zutropfen oder bläst Wasserdampf ein. Das Destillat besteht aus zwei Schichten. Die untere ist eine Lösung von 10% Tetramethylenglykolmonovinyläther und 90% Wasser, die obere ist hauptsächlich Tetramethylenglykolmonovinyläther neben wenig Wasser. Nach Trennung der Schichten wird der wäßrige Anteil, wie im Beispiel 1, extrahiert. Vor dem Trocknen der ätherischen Lösung wird die obere Schicht zugefügt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 1.

Reiner Tetramethylenglykolmonovinyläther siedet bei 85,5°/13 mm.

C-, H-Bestimmung

Berechnet C 62,04%, H 10,41%;
gefunden C 62,04%, H 10,18%;

$n_D^{20} : 1,4454$.

Die Ausbeute beträgt 83% auf den Tetramethylenglykolmonovinyläthergehalt des eingesetzten Azeotrops bezogen.

Beispiel 4

Eine Lösung, bestehend aus 334 g der azeotropen Mischung von Propylenglykolmonovinyläther und Propylenglykol und 668 g Wasser, in welchem 0,1 bis 0,5% Natriumhydroxyd aufgelöst ist, wird in einen 2 Liter fassenden Kolben gegeben und über einem gewöhnlichen Aufsatz (z. B. Claisenauflauf) destilliert. Die Vorlage wird, wie in den vorgenannten Beispielen, mit wenig Natriumhydroxyd versetzt. Die azeotrope Mischung von Propylenglykolmonovinyläther und Wasser siedet bei 101° und enthält 25% Monovinyläther. Die Extraktion und Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 1 angegeben.

Reiner Propylenglykolmonovinyläther siedet bei 49°/16 mm.

$n_D^{20} : 1,4322$.

Beispiel 5

50 g der azeotropischen Mischung von Diäthylenglykolmonovinyläther und Diäthylenglykol werden in 3000 g Wasser, welches 3 g Natriumhydroxyd enthält, gelöst und im Ölbad destilliert. Das nahe bei 100° siedende

5

Azeotrop enthält 2 bis 3% Diäthylenglykolmonovinyl-
äther. Die Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 1.

C-, H-Bestimmung

Berechnet C 54,53%, H 9,15%;
gefunden C 54,25%, H 9,03%

5

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zum Aufarbeiten von aus Monovinyl-
äthern mehrwertiger Alkohole und den mehrwertigen 10
Alkoholen selbst bestehenden Gemischen, dadurch

6

gekennzeichnet, daß diese Gemische im alkalischen
Medium zusammen mit Wasser destilliert oder einer
Wasserdampfdestillation unterworfen werden, worauf
gegebenenfalls das bei der Destillation anfallende
Gemisch mit einem nicht wasserlöslichen Lösungs-
mittel extrahiert wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 841 457, 863 940;
französische Patentschriften Nr. 878 995, 824 777;
britische Patentschrift Nr. 666 499.